

Neues aus Forschung und Technologie

Brandfälle von aliphatischen Chlorkohlenwasserstoffen

– Abschätzung des Gefahrenpotentials von Phosgen und Chlor

L. Schmidhammer

Wacker Chemie GmbH, Werk Burghausen, Postfach 12 66, W-8263 Burghausen

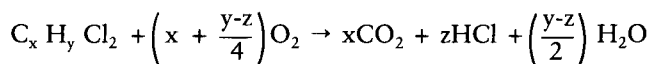
1 Problemstellung

Erzeuger von aliphatischen Chlorkohlenwasserstoffen (CKW), *Händler* und *Anwender* möchten darüber informiert sein, ob aus den beim CKW-Brand sich bildenden Stoffen **Phosgen** und **Chlor** eine Gefährdung der Umwelt erwachsen kann, im Verlauf des Brandes bzw. danach, z.B. durch Niederschläge.

Auch wenn die analytische Untersuchung der in Verbrennungsapparaturen erzeugten Brandgase eine Aussage über *stoffliche Zusammensetzung* und *Menge* der thermischen CKW-Zersetzungsprodukte erlaubt, läßt sich die **Vielfalt** der bei einem Freibrand gleichzeitig vorhandenen Randbedingungen mit den Möglichkeiten einer Laborapparatur nicht nachstellen. Literaturangaben über Phosgen- und Chlor-Bildung, die auf CKW-Brandversuchen im Labormaßstab basieren, sind daher für die komplexen Gegebenheiten eines CKW-Freibrandes wenig aussagekräftig [1 – 7].

2 Theoretische Überlegungen

Wichtig sind die thermodynamisch stabilen Verbrennungsendprodukte. Da CKW mit einem Heizwert *unter* 2 800 kcal/kg [8] bzw. mit einem Chlor-Gehalt über 70 Gew% nicht mehr von selbst mit stabiler Flamme brennen, benötigen sie einen **Zusatzbrennstoff**, meist eine *wasserstoffreiche Kohlenwasserstoffverbindung*. Darüberhinaus ist bekannt, daß *unterhalb* einer kritischen Kohlenwasserstoffbeimengung sog. nicht-brennbare CKW nicht mehr entflammbar sind [9]. Somit ergibt sich bei der Verbrennung von CKW stets der Status eines Wasserstoffüberangebotes, woraus folgende allgemeine Verbrennungsgleichung resultiert:



Der Einfluß des Deacon-Gleichgewichtes kann dabei stark vernachlässigt werden, weil die zur Gleichgewichtseinstellung benötigte *Verweilzeit der Verbrennungsgase* in einem Brandherd aufgrund der dort herrschenden Thermik fehlt bzw. im Brandherd durch lokalen Sauerstoffmangel, verdampfendes Löschwasser und/oder entstehendes Verbrennungswasser – je höher das H/Cl-Atomverhältnis im

Brandgut ist, desto mehr Verbrennungswasser bildet sich – die Chlorbildung nahezu unterdrückt wird.

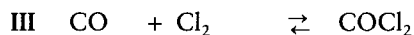
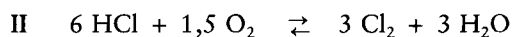
Elementares Chlor kann sich daher im Brandfall nur bei Vorliegen von CKW-Brennstoffgemischen mit *geringem Wasserstoffdefizit* (gerade noch brennbar) bilden.

Zur Bildung von **Phosgen** ist neben Chlor die gleichzeitige Anwesenheit von *Kohlenmonoxid* erforderlich, dessen Entstehung bei Temperaturen unter 700 °C sowie lokalem Sauerstoffmangel begünstigt wird. Gebildetes Phosgen ist jedoch nur im Temperaturbereich von eben **300 bis 600 °C** stabil. Über 600 °C zersetzt sich Phosgen, unter 300 °C ist die Bildungsgeschwindigkeit sehr klein. **C₁-CKW** bilden im Brandfall am stärksten Phosgen und Chlor aus.

Aus C₂-CKW entstehen im Brandfall weit weniger Phosgen und Chlor.

3 Eigene Untersuchungen und Berechnungen

Sofern die kinetischen Voraussetzungen in einem Brandherd erfüllbar sind, könnten rein theoretisch folgende Gleichgewichtsreaktionen in einem offenen CKW-Brand vor sich gehen, wonach neben Chlorwasserstoff auch Chlor und Phosgen entstehen:



Aus den temperaturabhängigen Gleichgewichtskonstanten dieser Reaktionen ist ersichtlich, daß sie allesamt mit steigender Temperatur auf die linke Seite hin verschoben werden, wobei nach **Gleichung IV** gebildetes CO in das Gleichgewicht der **Reaktion III** eingreift bzw. durch Phosgendissoziation gebildetes Chlor gemäß **Reaktion I** bzw. **II** mit Chlorwasserstoff im Gleichgewicht steht. Jede Gleichgewichtseinstellung stellt eine Zeitreaktion dar. Zumindest vom Deacon-Gleichgewicht weiß man aus industriellen Verbrennungsprozessen, daß die Gleichgewichtseinstellung etwa 0,5 bis 1 Sekunde Verweilzeit benötigt. In einem Brandherd, in dem weit kürzere Verweilzeiten der Verbren-

nungsgase herrschen, kommt es folglich zu einem Einfrieren des Gleichgewichtes. Laborversuche bestätigen dies: Bei 950 °C und einer Verweilzeit von 0,037 Sekunden eines Gemisches aus Chlorwasserstoff, Wasserdampf, Sauerstoff und Stickstoff werden im Mittel nur etwa 1,5 % der Theorie bezogen auf den Chlorwasserstoff-Einsatz zu Chlor umgesetzt. Durch einen weiteren Laborversuch konnte zudem gezeigt werden, daß schon bei einer Temperatur von 865 °C und einer Verweilzeit von 0,037 Sekunden eines Gemisches aus Chlorgas, Luft und Wasserdampf das eingesetzte Chlor quantitativ zu Chlorwasserstoff hydrolysiert wird.

4 Ergebnisse und Schlußfolgerungen

Die stoffspezifischen Phosgen- und Chlormengen, die im CKW-Brandfall im ungünstigsten Fall maximal auftreten können, zeigt die Tabelle.

Anhand von Ausbreitungsrechnungen nach VDI 3783 Teil 2: „Schwere Gase“ ergeben sich im Falle eines Brandes von 1,2-Dichlorethan (günstiger Fall, weil niedrige spezifische Bildungsraten für Phosgen und Chlor ermittelt wurden) bzw. bei einem Brand, an dem Chloroform beteiligt ist (ungünstiger Fall wegen der relativ hohen spezifischen Bildungsraten für Phosgen und Chlor) bei üblichen Abbrandmengen pro Zeiteinheit von 85 kg/sec und ungünstiger

Wetterlage Immissionswerte im Abstand von 100 m bis 1 000 m vom Brandherd, die

1. im Fall 1,2-Dichlorethan im Konzentrationsbereich von 2 bis 28 ng Phosgen/m³ Luft bzw. 0,08 bis 1,12 ng Chlor/m³ Luft,
2. im Fall Chloroform im Konzentrationsbereich von 1,2 bis 16,8 µg Phosgen/m³ bzw. 0,034 bis 0,47 mg Chlor/m³ Luft

liegen.

Phosgen wird in der TRGS 900 (1989) als resorptiv wirksamer Stoff angeführt mit einem Wirkungseintritt innerhalb von 2 Stunden. Der MAK-Wert beträgt 0,4 mg/m³, wobei *kurzfristige Expositionsspitzen* (bis zu 30 min) im Mittel den zweifachen MAK-Wert nicht überschreiten dürfen. Aufgrund der dargestellten Immissionswerte kann eine Gefährdung (auch im Nahbereich) durch Phosgen in beiden Fällen ausgeschlossen werden.

Chlor wirkt stark reizend auf Atemwege, Augen und Haut und ist akut toxisch. Der MAK-Wert beträgt 1,5 mg/m³, wobei bezüglich *kurzfristiger Expositionsspitzen* Gleiches gilt wie bei Phosgen: Auf Grund der dargestellten Immissionswerte kann eine Gefährdung durch Chlor in beiden Fällen ausgeschlossen werden, wobei jedoch im Falle von Chloroform im Nahbereich eine leichte Hustenreizung und Geruchsbelästigung nicht auszuschließen ist.

Tabelle: Stoffspezifische Phosgen- und Chlormengen, die im CKW-Brandfall im ungünstigsten Fall maximal auftreten können

lfd.-Nr.	CKW	Summenformel	H/Cl atomar	α-Wert	mg COCl ₂ /g	mg Cl ₂ /g
1	Tetrachlorkohlenstoff	CCl ₄	0 : 4	4,0	0,45	31,0
2	Chloroform	CHCl ₃	1 : 3	2,0	0,30	8,4
3	Dichlormethan	CH ₂ Cl ₂	1 : 1	0	0,0125	0,000375
4	Methylchlorid	CH ₃ Cl	3 : 1	-2,0	0,0015	0,00006
5	Perchlourethylen	C ₂ Cl ₄	0 : 4	2,0	0,35	0,9
6	Trichlorethylen	C ₂ HCl ₃	1 : 3	1,0	0,05	1,6
7	Dichlorethylen	C ₂ H ₂ Cl ₂	1 : 1	0	0,02	0,00006
8	Vinylchlorid	C ₂ H ₃ Cl	3 : 1	-1,0	0,00025	0,000003
9	Hexachlorethan	C ₂ Cl ₆	0 : 6	3,0	0,7	40,0
10	Pentachlorethan	C ₂ HCl ₅	1 : 5	2,0	0,1	19,3
11	Tetrachlorethan	C ₂ H ₂ Cl ₄	1 : 2	1,0	0,125	6,0
12	Trichlorethan	C ₂ H ₃ Cl ₃	1 : 1	0	0,005	0,00015
13	Dichlorethan	C ₂ H ₄ Cl ₂	2 : 1	-1,0	0,0005	0,00002
14	Ethylchlorid	C ₂ H ₅ Cl	5 : 1	-2,0	0,00025	0,00001
15	Dichlorpropan	C ₃ H ₆ Cl ₂	3 : 1	-1,33	0,00035	0,000015
16	Hexachlorbutadien	C ₄ Cl ₆	0 : 6	1,5	0,60	35,0

5 Literatur

- [1] B. SJÖBERG: Svensk Kemisk Tidskrift 64, 75 – 77 (1952)
- [2] B. SJÖBERG: ibid. 65, 69 – 74 (1953)
- [3] M. M. O'MARA et al.: Amer. Ind. Hyg. Assoc. J. 32, 154 – 155 (1971)
- [4] H. KUBLER: Aerosol Age, S. 50, April 1964
- [5] W. B. CRUMMETT; J. D. MC LEAN: Anal. Chem. 37, 424 – 425 (1965)
- [6] The Chemical Technology of Dying and Printing, Volume II, 113. Reinhold Publishing Corp., New York 1961
- [7] P. JAY: Chimie et Industrie 92, Heft 5, 533 – 537 (1964)
- [8] Chemical Engineering Oct. 12, 98 – 99 (1987)
- [9] H. STEEN; T. REDEKER: Chem.-Ing.-Techn. 47, Nr. 6, 263 (1975)